

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-225537 (JP 05-040768B)  
(43)Date of publication of application : 03.10.1987

(51)Int.Cl. C08J 5/24  
B29C 67/14  
C08G 59/20  
C08G 59/20

(21)Application number : 61-067225 (71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD  
(22)Date of filing : 27.03.1986 (72)Inventor : SHIBATA JOJI  
OTANI KAZUO  
SHINOHARA NORIO  
HANIYUDA TOSHIKI

**(54) CURABLE COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED RESIN****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the titled composition composed of an acrylate resin containing epoxy group, a radically polymerizable monomer, an organic peroxide, an epoxy resin hardener and continuous filaments and/or woven fabric, having high rate of gelatination, easily removable from mold and having excellent fatigue-resistance.

**CONSTITUTION:** The objective composition can be produced by compounding (A) 60W90(wt)% acrylate resin having epoxy group and unsaturated ester group in the molecule and produced by the addition reaction of an unsaturated monobasic acid [e.g. (meth)acrylic acid] to a compound having an epoxy equivalent of 100W1,000 and containing  $\geq 2$  epoxy groups in a molecule (e.g. glycidyl ether-type epoxy resin, etc.) (the amount of the carboxyl group of the acid is 0.2W0.7 equivalent per 1 equivalent of the epoxy group) with (B) 40W10% radically polymerizable monomer (e.g. styrene), compounding 100pts.(wt.) of the above mixture with preferably 0.1W5pts. of an organic peroxide and preferably 0.5W70pts. of an epoxy resin hardener (e.g. phthalic anhydride) and combining the obtained composition with continuous filaments and/or woven fabric.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-40768

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 J 5/24  
C 08 G 59/20

識別記号

CFC  
NHN

庁内整理番号

7188-4F  
8416-4J

②④公告 平成5年(1993)6月21日

発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 繊維強化樹脂用硬化性組成物

②特 願 昭61-67225

⑤公 開 昭62-225537

②出 願 昭61(1986)3月27日

③昭62(1987)10月3日

⑦発 明 者 柴 田 讓 治 埼玉県本庄市日の出2-4-20  
 ⑦発 明 者 大 谷 和 男 埼玉県深谷市大字東方3215-1  
 ⑦発 明 者 篠 原 典 男 群馬県伊勢崎市堀口町110  
 ⑦発 明 者 羽 入 田 利 明 神奈川県横浜市磯子区上中里町1028  
 ⑦出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地  
 ⑦代 理 人 弁理士 矢 口 平  
 審 査 官 花 田 吉 秋

1

2

## ⑧ 特許請求の範囲

1 (A) 分子中に2個以上のエポキシ基を有し且つエポキシ当量が100~1000であるエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸をエポキシ基の1当量当りカルボキシル基が0.2~0.7当量の範囲で付加反応して得られる分子中にエポキシ基と不飽和エステル基を有するエポキシ基含有アクリレート樹脂60~90重量%

(B) ラジカル重合性モノマー40~10重量%

(C) 有機過酸化物

(D) エポキシ樹脂硬化剤及び

(E) 連続繊維及び/又は繊維織物

からなる繊維強化樹脂用硬化性組成物。

2 エポキシ樹脂がビスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ハロゲン化ビスフェノール、ハロゲン化ノボラック、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン及びアミノフェノールから選ばれた少なくとも1種の化合物とエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シアヌール酸もしくはイソシアヌール酸とエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるトリアジングリシジルエーテル型エポキシ樹脂、または芳香族ポリカルボン酸とエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂

である特許請求範囲第1項記載の繊維強化樹脂用硬化性組成物。

3 不飽和一塩基酸がアクリル酸またはメタアクリル酸である特許請求範囲第1項記載の繊維強化樹脂用硬化性組成物。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は高強度の繊維強化樹脂用硬化性組成物、とりわけ自動車、車輛等に用いられる軽量で優れた耐疲労性を重要視する部分の成形に適する繊維強化樹脂用硬化性組成物に関するものである。

## 〔従来の技術〕

自動車で代表される様なエネルギー当りの走行距離の向上を快適性ととも重視する分野ではボディの形状や内燃機関の改良によつて大巾な向上が図られているがさらに軽量性、加工性の面から大巾にプラスチック部材を採用する事によつてさらに一層の向上が企てられその傾向はドライブシャフト、ホイール、バンパー、ブラケット、パネと言つた構造部材にも及んで来ている。

従来、これら構造部材の多くは鋼材が使用されていたがその一部は軽合金による軽量化が企てられている。しかし軽合金では未だ性能上、不足な面があり、より軽量であり且つ錆びない、しかも

機械的特性に優れた繊維強化樹脂が現在注目されている。

繊維強化樹脂としてはガラス繊維、カーボン繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維等で補強された不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシビニルエステル樹脂（エポシアクリレート樹脂とも云う）、ウレタンアクリレート樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂等が知られているがポリイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂は価格および、または成形性に難が大きい為通常は不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシビニルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂が使用されている場合が多い。とりわけパネに使用する様な耐疲労性を重視する高強度、高剛性部材の場合には耐熱性に優れ、強化材との接着性に優れたエポキシ樹脂が用いられる場合が多く一方で不飽和ポリエステル樹脂、エポキシビニルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂はその樹脂の繊維への含浸性を向上させるべく低粘度設計性やすみやかな硬化性ではエポキシ樹脂に比べ、はるかに優れるが、しかし繊維への接着性、耐熱性において不十分で、エポキシ樹脂ほどの信頼性を得ていないのが現状である。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、こうした現状に鑑み、作業能率の向上並びに耐疲労特性の向上を併せ持つ繊維強化樹脂について鋭意研究した結果下記硬化性組成物を用いる事によつて前記問題点が解決される事を見出し本発明に到達した。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

即ち本発明は

- (A) 分子中に2個以上のエポキシ基を有し且つエポキシ当量が100~1000であるエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸をエポキシ基の1当量当りカルボキシル基が0.2~0.7当量の範囲で付加反応して得られる分子中にエポキシ基と不飽和エステル基を有するエポキシ基含有アクリレート樹脂 60~90重量%
  - (B) ラジカル重合性モノマー 40~10重量%
  - (C) 有機過酸化物
  - (D) エポキシ樹脂硬化剤及び
  - (E) 連続繊維及び/又は繊維織物
- からなる繊維強化樹脂用硬化性組成物を用いる事

によつて前記問題点を解決した。

#### 〔作用〕

本発明で用いられるエポキシ基含有アクリレート樹脂とは通常良く知られるエポキシ基を分子中に2ヶ以上有するビスフェノール型エポキシ樹脂などと不飽和一塩基酸例えばアクリル酸との反応においてエポキシ樹脂中のエポキシ基と不飽和一塩基酸とが化学当量によらずエポキシ基に対して酸を当量以下に用いて反応後即ちエステル化後において未だ生成樹脂中に部分的にエポキシ基を残存させ且つ不飽和一塩基酸エステルが共存している樹脂である。

一般にはこの様な分子中にエポキシ基を残したままの樹脂（ベース樹脂と云う）は多くの場合エポキシ基と酸との反応におけるエステル化触媒に第三級アミン等の塩基性化合物又はその塩類を使用する関係で貯蔵時にエポキシ基が次第に減少した場合によつては樹脂化が進み増粘する。それに対して先に本発明者らによつて提示した例えば特願昭59-275937(特公平3-78407号)に記載のナフテン酸クロムの様なエステル化触媒を用いた場合にはこうして不測のトラブルがなくベース樹脂を供給出来る。

この様なエポキシ基含有アクリレート樹脂は従来のエポキシビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂と同様にスチレン等の反応性希釈モノマーで希釈して、有機過酸化物等のラジカル開始剤によつてラジカル共重合させられると共にエポキシ樹脂の硬化剤である酸無水物や脂肪族アミン又は芳香族アミン、イミダゾールやジシアンジアミドの如きアミノ化合物、ノボラックフェノール等のポリフェノール、ルイス酸アミンコンプレックス等の潜在性硬化剤によつて硬化可能である。

この様な挙動は当業界の知識からすれば通常のエポキシ樹脂と通常のエポキシビニルエステル樹脂との単なるブレンドによつても対応出来る場合もありえようがこのブレンドにおいても同様にエポキシ基が減少し不安定となりそれを防ぐ為には先の特願昭59-275937(特公平3-78407号)の事例におけるエステル化触媒を用いて解決出来る。

しかしこの場合でも例えばエポキシ樹脂とエポシアクリレート樹脂とのブレンドに硬化剤としてラジカル開始剤及び酸無水物として無水トリメリット酸を用いて硬化させた場合、前記ブレンド

割合から計算出来る比率でエポキシ樹脂とアクリル酸とを仕込んで反応させたエポキシアクリレート樹脂に同じ硬化剤を用いて硬化させた場合とでは何故か前者は白濁、不透明な硬化物を与えるのに対し後者は均一に透明な硬化物を与える。この事実は前者の方が相互侵入網目構造であるのに対し後者は共重合に近い物と推察され前者が強化プラスチックとした場合不透明性が強く、FRPとして好ましくない泡抜け不良のボイド等の発見が容易でなく物性の信頼性や管理上不都合を生じる。従つてブレンドではなく所望の目的に合せてエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応した分子中にエポキシ基と不飽和エステル基とを有する本発明のエポキシ基含有アクリレート樹脂を用いる事が最も適当である事が判つた。

通常構造部材とりわけパネ等の成形は繊維ローピングやクロスを強化材としてシートワインディングやフィラメントワインディング又は連続引き抜き装置によつて樹脂を含浸させ予備硬化また完全硬化させて作られるが場合によつて予備含浸後にプレス成形によつて賦形、硬化させる。これらの加工操作において重要な事はベース樹脂や硬化剤配合樹脂の液安定性に優れ且つ賦形脱型時間が早い事である。

本発明樹脂はエポキシ樹脂の場合に比べゲル化が早く脱型が早い事に合せ強化繊維との含浸、濡れに必要な低粘度設計が可能である事に大きなメリットがあり、静的にも動的にもエポキシ樹脂からなる高強度強化プラスチックに比べて劣らない物である事が本発明の大きな特長である。

以下本発明の構成についてさらに具体的に示す。

即ち本発明のエポキシ基含有アクリレート樹脂とはエポキシ当量が100~1000、より好ましくは170~700の分子中に2ヶ以上のエポキシ基を有する化合物即ちビスフェノールとエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるグリシジルエーテル、フェノール及びクレゾールノボラックとエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるノボラック型グリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノール及びハロゲン化ノボラックとエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるハロゲン化グリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホン又はアミノフェノールとエビ

ハロヒドリンとの縮合によつて得られるアミン型グリシジルエーテル、シアヌール酸やイソシアヌール酸とエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるトリアジン型グリシジルエーテル、フタル

5 酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の多塩基酸とエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるグリシジルエステル、ビスフェノールのアルキレンオキシド付加物とエビハロヒドリンとの縮合によつて得られるグリシジルエーテルの一種又はそれ以上と不飽和一塩基酸として例えばアクリル酸またはメタアクリル酸とをエポキシ樹脂中のエポキシ基と不飽和一塩基酸のカルボキシル基とがその化学当量でエポキシ基1.0当量当りカルボキシル基が0.2~0.7当量で反応した物である。カルボキシル基が0.2当量より少ない場合にはエポキシ樹脂の硬化剤の如何に拘らず脱型スピードにおいてエポキシ樹脂と比べてメリットが見出せないしまたカルボキシル当量が0.7当量以上の場合には通常のエポキシビニルエステル樹脂からなるFRPと比べて耐疲労性において改良されない。

20 エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応が速やかに進み且つ過剰分のエポキシ基を残したまま経時安定であるベース樹脂の為にはその反応に用いるエステル化触媒がナフテン酸クロムである事は特願昭59-275937(特公平3-78407号)の事例で明記してあり本発明の為にナフテン酸クロムが有効であつた。この触媒によれば仮にエポキシ樹脂中のエポキシ基と不飽和一塩基酸との反応の際にはほぼ当量を用いて反応を完結しその後、先のエポキシ基含有アクリレート樹脂と同程度の割合になる様にエポキシ樹脂をブレンドしてもベース樹脂の安定性は保たれるが先に触れた様に硬化物が白濁不透明になる事が有り目的によつてはその使用が大巾に制限を受ける。

35 反応温度80~130℃、時間30分~8時間程度で終了するが遊離の酸価を追跡する事によつてその進行がチェックされる。多くの場合生成したエポキシ基含有アクリレート樹脂はエポキシ樹脂の液状硬化剤を配合しても粘度が高く、粘度を低下させる為反応性希釈剤として公知であるラジカル重合性モノマー、代表的にはスチレン、ビニルスチレン、クロルスチレン等のビニルモノマー及び通常良く知られるエチレングリコールジ(メタ)クリレート、プロピレングリコールジ(メタ)クリ

レート、ジエチレングリコールジ(メタ)クリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)クリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)クリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)クリレート、グリセリントリ(メタ)クリレート、グリセリンジ(メタ)クリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)クリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)クリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)クリレート、ペンタペリスリトールテトラ(メタ)クリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)クリレートのような(メタ)クリレートモノマーで希釈される。ラジカル重合性モノマーの量は通常のエポキシアクリレート樹脂より少くして10~40重量%で良い。

本発明の硬化にはラジカル重合を可能にする為の有機過酸化物並びにエポキシ樹脂硬化の為の多塩基酸無水物、ポリアミン、多価フェノール、BF<sub>3</sub>・3ミンコンプレックスの如く通常公知慣用のエポキシ樹脂硬化剤の両方が必要である。

アクリレート及び反応性希釈モノマーとのラジカル共重合に必要な有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジクミルパーオキシド、1, 1ビス(t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5トリメチルシロキサン、ラウロイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等でありメチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシドとコバルト塩、キューメンヒドロパーオキシドとマンガン塩、ベンゾイルパーオキシドとジメチルアニリンと言つたレッドツクス系も使用出来る事は言うまでもない。その使用量はエポキシ基含有アクリレート樹脂及びラジカル重合性モノマーの合計量100重量部に対し0.1~5重量部が好適である。

樹脂中のエポキシの硬化に必要な硬化剤としては多塩基酸無水物、ポリアミン、多価フェノール、ルイス酸コンプレックス等から選ばれるが、これらは「新エポキシ樹脂」垣内弘編著、昭晃堂、昭和60年5月10日初版発行、P164~P254等に詳述されている。

多塩基酸無水物としては無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒ

ドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジツク酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等があげられる。

アミン系硬化剤としてはメンセンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂肪族アミンポリアミン。メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン。2-エチルイミダゾール、2-エチル4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンジルメチルイミダゾール及びこれらのシアノエチル化物、機械酸コンプレックス。ジシアンジアミド、ヒドラジド等のアミノ化合物。BF<sub>3</sub>アミンコンプレックス等から成るルイス酸アミンコンプレックス等が挙げられる。また多価フェノール系硬化剤としてはフェノールノボラック、クレゾールノボラック、ポリビニルフェノールがあげられる。

硬化剤はエポキシ基含有アクリレート樹脂及びラジカル重合性モノマーの合計量100重量部に対し0.5~70重量部の範囲で使用される。

エポキシ樹脂の硬化促進剤として慣用されている例えば酸無水物に対する第三級アミン類、アミンに対するサルチル酸やジシアンジアミド等が使用可能である事は言うまでもない。また本発明においては貯蔵安定性、ラジカル硬化の調整用としてハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ターシャリブチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、銅塩等従来公知の重合禁止剤が用いられる。

また本発明において使用される連続繊維及び繊維織物としてガラスロービング、ガラスロービングクロス、アラミド繊維ロービング、アラミド繊維ロービングクロス、カーボン繊維ロービング、カーボン繊維ロービングクロスが用いられる。勿論それらは混合して使用することもでき、通常硬化性組成物全量当り50~80重量%の範囲で使用される。

〔実施例〕

以下本発明につき実施例をもつて具体的に示すが物性試験はガラスロービングを用いて一方向に整えて樹脂含浸後プレス成形し、脱型後さらに後硬化した物を供試体とした。脱型性の比較は脱型時に十分な賦形がなされているかで判定しエポキシ樹脂を使用した場合を基準とした。静的強度及び弾性率はJIS K 6911に基づき試験を行ない疲労に関しては汽車製造製KS型万能疲労試験機を使用し応力条件 $40 \pm 25 \text{ kg}/\text{mm}^2$ をかき毎分1000回転、三点曲げ荷重による疲労回数での縦弾性率変化を追跡した。

#### 実施例 1

米国シエル社製ビスフェノール型エポキシ樹脂エピコート828、185g (1.0当量)、メタアクリル酸43g (0.5当量)、ハイドロキノロン0.1g、ナフテン酸クロム (金属クロムとして3%) 0.7gを仕込み空気を吹き込みながら $120 \sim 130^\circ\text{C}$ で3~4時間反応すると酸価はほぼ0となつた。反応終了後にスチレンモノマーを全体の20重量%になる様に57gを加えた。

この樹脂100部に対してメチルナジック酸無水物41部、1, 1ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5トリメチルシクロヘキサノール0.4部、トリスジメチルアミノメチルフェノール0.5部を添加し良く攪拌して粘度3.3ポアズ/ $25^\circ\text{C}$ とした後型に注入して $100^\circ\text{C}$ 乾燥器中3時間さらに $150^\circ\text{C}$ の乾燥器中7時間放置すると透明な注型品を得た。次にこの配合物を一方向に引きそろえたガラスロービングに含浸後マッチドダイ金型 (深さ10mm、幅220mm、長さ300mm) でプレス成形した。その時の成形条件は金型温度 $110^\circ\text{C}$ であり、30分間加熱成形を行うと脱型可能となり、同条件でのエポキシ樹脂エピコート828配合物、即ちエピコート828、100部、メチルナジック酸無水物82部、トリスジメチルアミノメチルフェノール1.0部の場合と比べて約半分の時間であつた。その後 $150^\circ\text{C}$ 乾燥器中で7時間のポストキュアを行うと得られた成形物はガラス量72重量%の透明な物であり縦弾性率は $4000 \text{ kg}/\text{mm}^2$ であつた。また上記成形物について三点曲げでの疲労回数での縦弾性率の変化を追跡したが $5.7 \times 10^6$ で縦弾性率保持率は100%と全く低下は見られなかつた。

#### 実施例 2

実施例 1 で合成した樹脂100部に対してトリメ

リット酸無水物42部、トリメチルアンモニウムクロライド4部、1, 1ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5トリメチルシクロヘキサノール0.4部を添加し良く攪拌すると $41.5 \text{ ポアズ}/25^\circ\text{C}$ の配合物を得た。この注型品の熱変形温度は $174^\circ\text{C}$ であつた。

次いで実施例 1 と同様に一方向に引きそろえたガラスロービングに上記配合物を含浸後、 $150^\circ\text{C}$ 金型で5分間加圧成型後脱型し $150^\circ\text{C}$ 乾燥器中で2時間のポストキュアを行つた。得られた成形物はガラス量67.8重量%の透明物であり縦弾性率 $3570 \text{ kg}/\text{mm}^2$ であつた。またこのFRP成形物について実施例 1 と同様の条件で疲労試験を行つたが疲労回数 $5.7 \times 10^6$ で縦弾性率保持率は98.2%であつた。

#### 実施例 3

実施例 1 で合成した樹脂100部に対し2-エチル-4-メチルイミダゾール0.8部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.4部を添加し良く攪拌すると $25^\circ\text{C}$ で9.3ポアズの配合物を得た。この配合物を型に注入し $80^\circ\text{C}$ 乾燥器中100分さらに $150^\circ\text{C}$ 乾燥器中4時間放置すると熱変形温度 $168^\circ\text{C}$ の透明な注型品を得た。次いで実施例 1 と同様に一方向に引きそろえたガラスロービングに上記配合物を含浸後 $80^\circ\text{C}$ 金型で20分加熱、圧縮成形を行うと脱型可能となつた。

この時間は同条件でのエポキシ樹脂エピコート828配合物、即ちエピコート828 100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール2部の場合と比べて約半分であつた。その後 $150^\circ\text{C}$ 4時間のポストキュアを行つた。得られたFRP成形物はガラス量75.6重量%の透明な物で縦弾性率 $3590 \text{ kg}/\text{mm}^2$ であつた。次いで実施例 1 と同様の条件で疲労試験を行つた結果疲労回数 $5.6 \times 10^6$ で縦弾性率保持率は97%であつた。

#### 実施例 4

米国ダウケミカル社製ノボラック型エポキシ樹脂DEN438 183g (1.0当量)、メタアクリル酸 (0.2当量)、ハイドロキノロン0.1g、ナフテン酸クロム0.4gを仕込み空気を吹き込みながら $100 \sim 120^\circ\text{C}$ で1~2時間反応すると酸価は0となつた。反応終了後スチレンモノマーを全体の20重量% 50.1gを加えた。この樹脂100部に対してメチルナジック酸無水物66部、1, 1ビス (t-ブチルパー

11

オキシ) 3, 3, 5 トリメチルシクロヘキサノン 0.4部、トリスジメチルアミノメチルフェノール 0.8部を添加し良く攪拌して粘度 3 ポアズ/25℃の配合物とした後型に注入して100℃乾燥器中 3 時間、さらに150℃乾燥器中に 7 時間放置すると熱変形温度180℃の透明な注型品を得た。

次いで実施例 1 と同様に一方向に引きそろえたガラスロービングに上記配合物を含浸後150℃金型で 5 分間加圧成型後脱型しその後150℃乾燥器中 7 時間ポストキュアを行うとガラス量72重量%の透明な成形物が得られた。この成形物の縦弾性率は4100kg/㎠で実施例 1 と同様の条件での疲労試験では疲労回数 $5.3 \times 10^6$ で縦弾性率保持率は99%であった。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にエビコート 828 185g (1.0当量)、メタアクリル酸60.2g (0.7当量)、メチルハイドロキノン0.1g、ナフテン酸クロム0.8gを仕込み空気を吹き込みながら120~130℃で 3~4 時間反応すると酸価はほぼ 0 となった。反応終了後スチレンモノマーを全体の20重量%61.3gを加えた。この樹脂100部に対し昭和高分子樹脂製フェノールノボラック樹脂BRG-557(水酸基当量104) 27部、 $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキサノエート0.6部を加え良く攪拌後、型に注入し80℃乾燥器中100分さらに180℃乾燥器中 2 時間放置すると熱変形温度132℃の注型品が得られた。

次いで実施例 1 と同様に上記配合物を一方向に引きそろえたガラスロービングに含浸後80℃金型で60分加圧成型後脱型しその後180℃乾燥器中 2 時間ポストキュアを行うとガラス含有量74重量%の透明な成形物が得られた。この成形物の縦弾性率は3800kg/㎠であり実施例 1 と同様の疲労試験では疲労回数 $5.6 \times 10^6$ で縦弾性率保持率は97%であった。

#### 実施例 6

実施例 3 で使用した配合物を一方向に引きそろえたガラスロービングに含浸後富士電波工機製高周波プレヒーターを用い樹脂含浸物の全体の温度が70~80℃になる様に予備加熱を行いたちに150℃金型(深さ25mm、幅220mm、長さ300mm)に仕込みプレス成形を行った。その結果加圧後2.5分で脱型可能となった。

12

この時間は同条件でのエポキシ樹脂エビコート 828配合物の場合の半分のスピードであった。

#### 比較例 1

米国ダウケミカル社ノボラック型エポキシ樹脂 5 DEN438 183g (1.0当量)、メタアクリル酸86g (1.0当量)、ハイドロキノン0.1g、トリエチルアミン1gを仕込み空気を吹き込みながら100~120℃で 3~4 時間反応すると酸価10となった。スチレンモノマーを全体の30重量%115.3gを加えて 10 25℃での粘度10ポアズの樹脂を得た。

この樹脂100部に対しシクロヘキサノンパーオキシド1.0部、ジミリスチルパーオキシジカーボネート0.5部を加え良く攪拌し型に注入して110℃乾燥器中30分間放置しさらに120℃乾燥器中で 15 2 時間ポストキュアを行うと熱変形温度150℃の注型品を得た。

次いで実施例 1 と同様に一方向に引きそろえたガラスロービングに含浸後110℃金型で 5 分加圧成型後脱型しさらに120℃乾燥器中で 2 時間のポストキュアを行った。得られたFRP成形体物はガラス量77重量%縦弾性率3590kg/㎠であった。次いで実施例 1 と同様の条件で疲労試験を行った結果 $6 \times 10^6$ で弾性率保持率65%であった。

#### 比較例 2

エビコート 828 100g部にメチルナジック酸無 25 水物82部、トリスジメチルアミノメチルフェノール1.0部を加え攪拌すると25℃での粘度20ポアズの配合物を得た。この配合物を金型に注入し100℃乾燥器中 3 時間さらに150℃乾燥器中15時間放置すると熱変形温度120℃の注型品を得た。

次いで実施例 1 と同様に一方向に引きそろえたガラスロービングに上記配合物を含浸し110℃金型で60分加圧成型すると脱型可能となりさらに 30 150℃乾燥器中で15時間ポストキュアを行うと、 35 ガラス量73.9重量%の成形物を得た。この成形物の縦弾性率は3450kg/㎠であり次いで実施例 1 と同様の条件で疲労試験を行った結果疲労回数 $1.5 \times 10^6$ で縦弾性率保持率は98%であった。

#### 〔発明の効果〕

40 本発明の繊維強化樹脂用硬化性組成物は、ゲル化が速く、脱型も容易であり、しかも耐疲労性にすぐれた成形物を得ることができ、それは自動車及び車輛などの構造部材として有用である。